

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平3-44367

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)2月26日
C 07 C 327/22 7419-4H
C 07 D 213/64 8314-4C
213/79 8314-4C※
審査請求 未請求 請求項の数 33 (全11頁)

⑮ 発明の名称 光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体、その中間体、この中間体の製造方法、液晶組成物及び液晶表示素子

⑯ 特 願 平1-177213
⑰ 出 願 平1(1989)7月11日

⑱ 発 明 者 竹 原 貞 夫 千葉県佐倉市六崎1550-2-2-101
⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社
⑳ 出 願 人 財団法人川村理化学研 千葉県佐倉市坂戸631番地
究所
㉑ 出 願 人 財団法人相模中央化学 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号
研究所
㉒ 代 理 人 弁理士 佐 野 忠
最終頁に続く

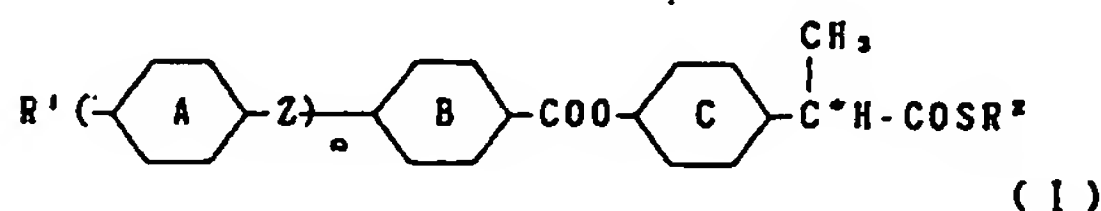
明 細 書

1. 発明の名称

光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体、その中間体、この中間体の製造方法、液晶組成物及び液晶表示素子

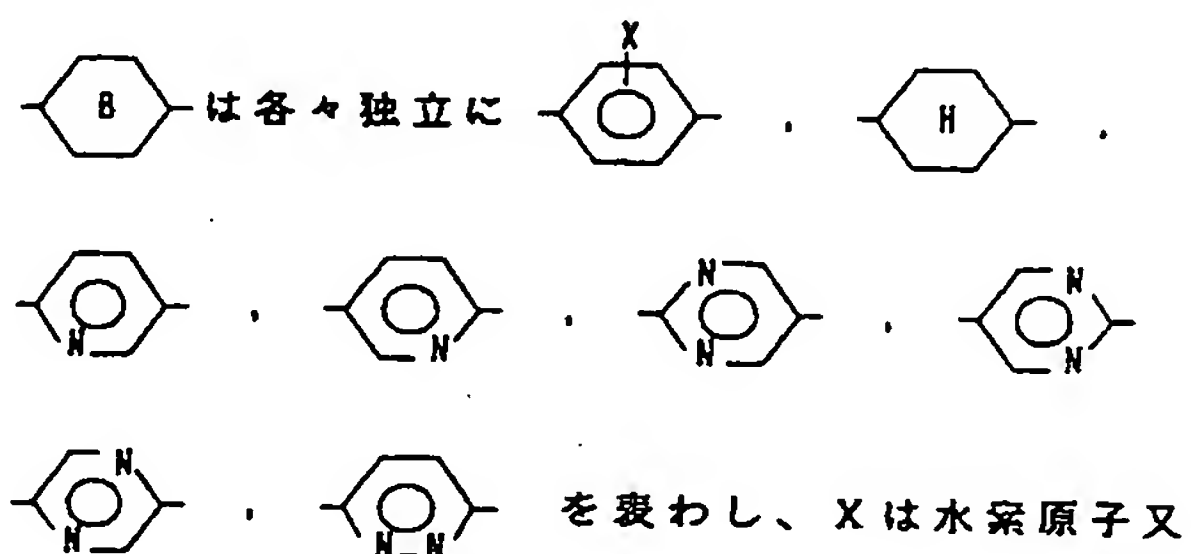
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(1)で表わされる光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

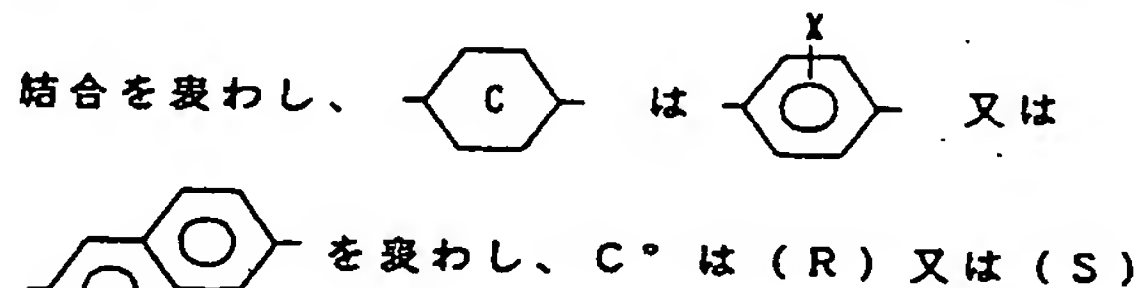


(式中、R¹は未置換又はハロゲン原子若しくはシアノ基の置換基を有する炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルカノイルオキシ基、アルコキシアルキル基又はアルコキシアルコキシ基を表わし、R²は炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキル基

を表わし、mは0又は1を表わし、及び



はフッ素原子、塩素原子若しくはシアノ基の置換基を表わし、ZはCOO、OCO、CH₂O、OCH₂又は単



配置の不斉炭素原子を表わす。)

(2) mが0である請求項1記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(3)  が  である請求項2記

載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

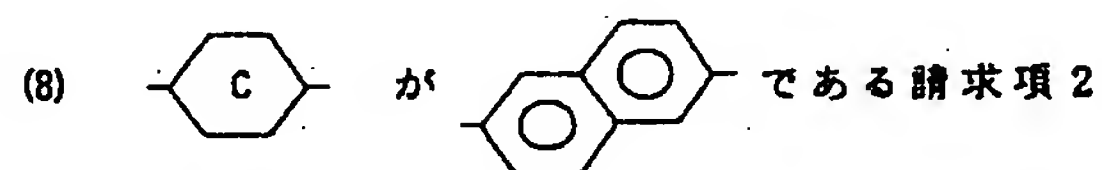


載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

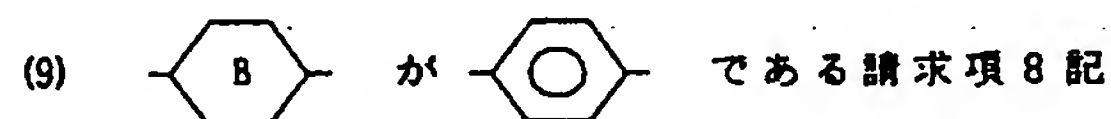
(5) R^1 が炭素原子数 1 ~ 18 のアルコキシ基である請求項 4 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(6) R^2 が C_6H_5 である請求項 5 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(7) R^1 が C_6H_5 であり、 C^* が (S) 配置である請求項 6 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。



記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。



載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

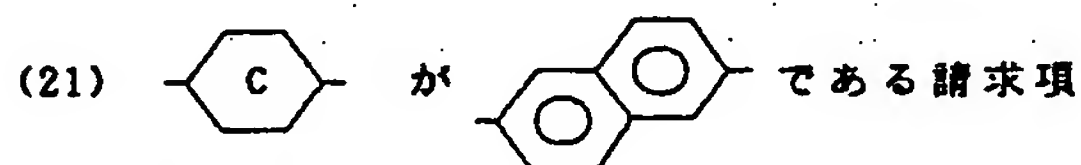


記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

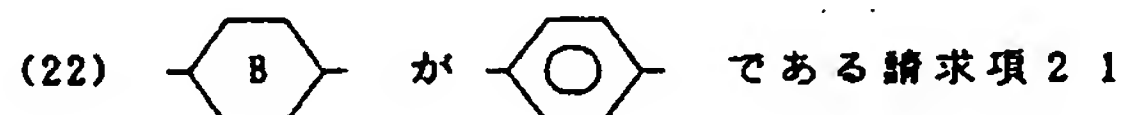
(11) R^1 が炭素原子数 1 ~ 18 のアルコキシ基である請求項 17 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(12) R^2 が C_6H_5 である請求項 18 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(13) R^1 が C_6H_5 であり、 C^* が (S) 配置である請求項 19 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。



13 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。



(20) R^1 が炭素原子数 1 ~ 18 のアルコキシ基である請求項 9 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(21) R^2 が C_6H_5 である請求項 10 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(22) R^1 が C_6H_5 であり、 C^* が (S) 配置である請求項 11 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(23) m が 1 である請求項 1 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。



記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。



記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(26) Z が単結合である請求項 15 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(23) Z が単結合である請求項 22 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。



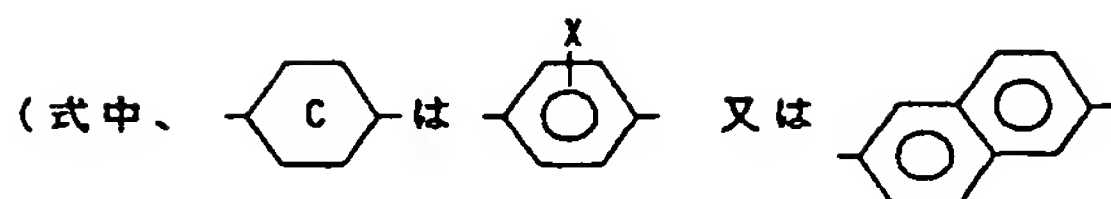
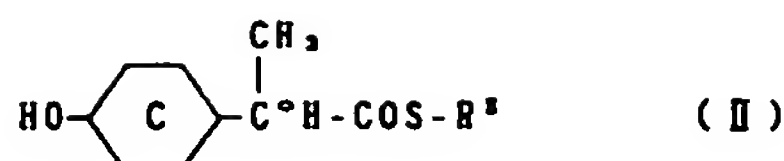
記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(25) R^1 が炭素原子数 1 ~ 18 のアルコキシ基である請求項 24 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(26) R^2 が C_6H_5 である請求項 25 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

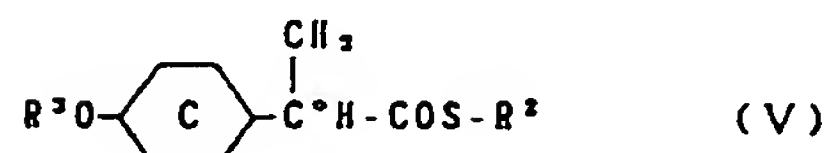
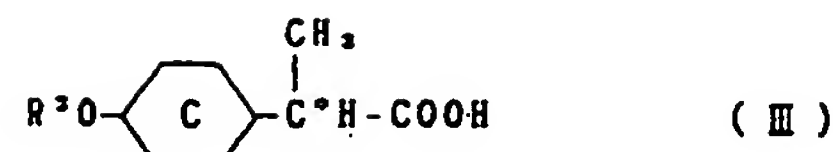
(27) R^1 が C_6H_5 であり、 C^* が (S) 配置である請求項 26 記載の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体。

(28) 下記一般式 (II) で表わされる光学活性なプロピオン酸エステル誘導体である請求項 1 記載の光学活性なプロピオン酸エステル誘導体の中間体。



を表わし、Xは水素原子又は1,4-フェニレン基の2位又は3位に置換したフッ素、塩素又はシアノ基を表わし、 R^2 、 C° は請求項1の一般式(I)と同じものを表わす。)

(29) 下記一般式(III)で表わされる光学活性なプロピオン酸誘導体と下記一般式(IV)で表わされるチオールとを縮合剤存在下反応させるか、又は下記一般式(III)の化合物を酸塩化物とした後下記一般式(IV)のチオールとを塩基存在下に反応させて下記一般式(V)で表わされる光学活性なプロピオン酸チオエステルとし、さらに脱アルキル化することを特徴とする請求項28記載の一般式(II)で表わされる光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体の中間体の製造方法。



(式中、 R^2 はメチル基、エチル基等の低級アルキル基を表わし、 C_6H_4 は請求項28の一般式(II)のものと同じものを表わし、 R^2 、 C° は請求項1の一般式(I)と同じものを表わす。)

(30) 請求項1記載の一般式(I)の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体の少なくとも1種を含有する液晶組成物。

(31) 請求項1記載の一般式(I)の光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体の少なくとも1種が請求項2ないし27いずれかに記載の光学活

性なプロピオン酸チオエステル誘導体である請求項30記載の液晶組成物。

(32) キラルスメクチックC相を示す請求項30又は31記載の液晶組成物。

(33) 請求項30ないし32いずれかに記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な光学活性化合物、その中間物、この中間物の製造方法、液晶組成物及び液晶表示素子に係り、特に応答性、メモリー性に優れた強誘電性液晶表示用材料及びその原料に関するものである。

(従来技術)

液晶表示素子は、その優れた特徴(低電圧作動、低消費電力、面型表示が可能、明るい場所でも使用でき目が見えない。)によって、現在広く用いられている。しかしながら、最も一般的であるTN型表示方式では、CRTなどの発光型表示方式と比較すると応答が極めて遅く、かつ印加電場

を切った場合の表示の記憶(メモリー効果)が得られないため、高速応答の必要な光シャッター、プリンターヘッド、時分割駆動の必要なテレビ等の動画面等への応用には多くの制約があり、適したものとは言えなかった。

最近、マイヤーらにより強誘電性液晶を用いる表示方式が報告され、これによるとTN型の100~1000倍という高速応答とメモリー効果が得られるため、次世代の液晶表示素子として期待され、現在、盛んに研究、開発が進められている。

強誘電性液晶の液晶相は、チルト系のキラルスメクチック相に属するものであるが、実用的には、その中で最も低粘性であるキラルスメクチックC(以下Sc^oと省略する)相が最も望ましい。

Sc^o相を示す液晶化合物は、既に数多く合成され、検討されているが、強誘電性表示素子として用いるための条件としては、(i)室温を含む広い温度範囲でSc^o相を示すこと、(ii)良好な配向を得るために、Sc^o相の高温側に適当な相系列を有し、かつその螺旋ピッチが大きいこと、

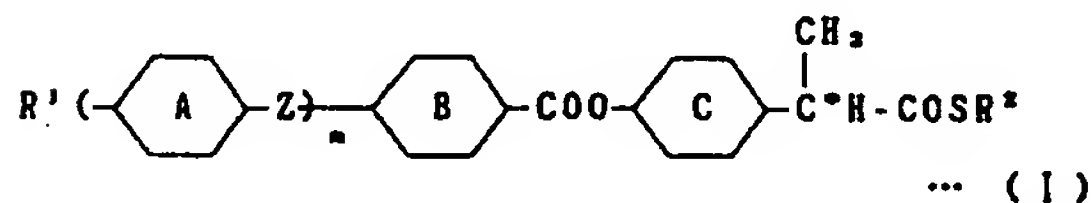
(h) 適当なチルト角を有すること、(i) 粘性が小さいこと、(j) 自発分極がある程度大きいこと、が好ましいが、これらを単独で満足するものは知られていない。

このため S_c^* 相を示す組成物として用いられている。 S_c^* 組成物の調製方法としてはスメクチック C (Sc) 相を示す母体液晶に、光学活性化合物からなるキラルドーパントを加える方法が一般的である。

キラルドーパントとして用いる光学活性化合物としては S_c^* 相あるいは液晶相を示すことも必ずしも必要でないが、母体液晶に添加して S_c^* 組成物とした場合に、①少量の添加でも充分大きな自発分極を誘起することが特に重要である。

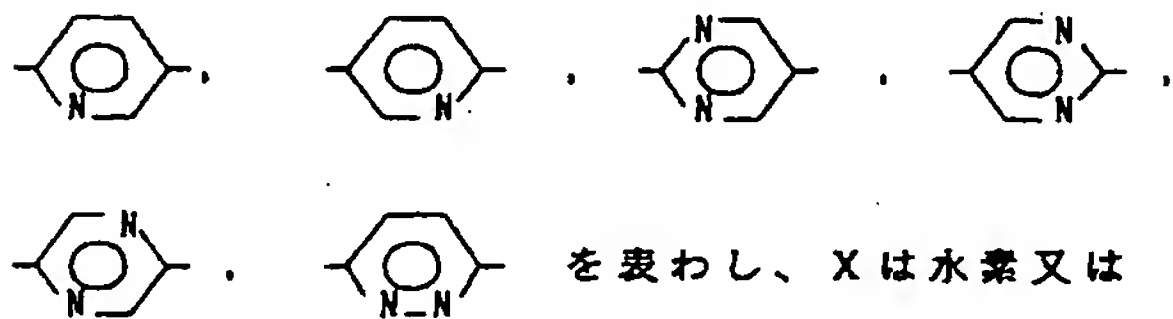
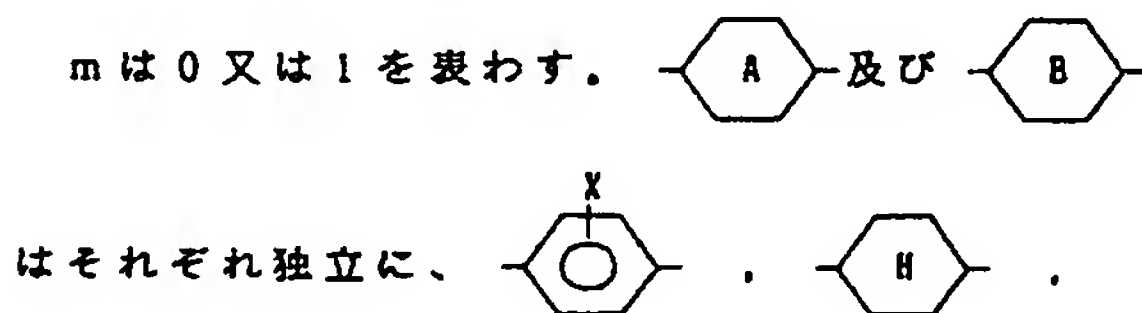
かかる目的から多くの S_c^* 化合物、あるいは光学活性化合物が合成されているが、いずれも上記条件をすべて満足できるものではない。

また、本発明の化合物 (I) に類似した化合物として既に本発明者らが特願昭63-194449で示した化合物をあげることができるが、この化合物に



式中、 R' は炭素数 1～18 のハロゲンまたはシアノ基で置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルカノイルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシアルキルまたはアルコキシアルコキシ基を表わし、 R^2 は炭素数 1～18 の直鎖状、または分岐状のアルキル基を表わす。

m は 0 又は 1 を表わす。



においてもキラルドーパントとして添加した際に誘起する自発分極はさらに大きくすることが望ましいものであった。

〔発明が解決しようとする課題〕

以上のように、従来の S_c^* 化合物あるいは光学活性化合物は、その自発分極あるいはらせんピッチにおいて、決して充分の性能を示しているわけではなく、特願昭63-194449号に示したのもさらに性能の向上が望まれ高速応答性、良配向性の液晶材料を提供するためには、その改善が望まれていた。

本発明が解決しようとする課題は、液晶材料に用いて自発分極が大きく、かつ低粘性を示す光学活性化合物を提供し、高速応答の可能な強誘電性液晶表示用材料の提供を可能にすることにある。

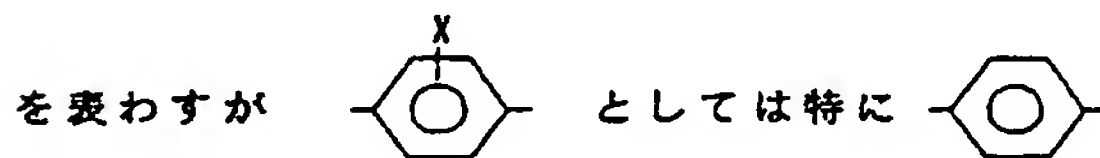
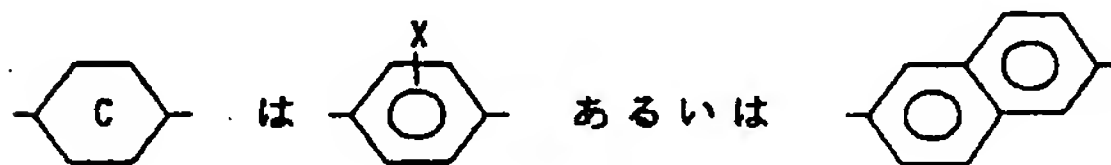
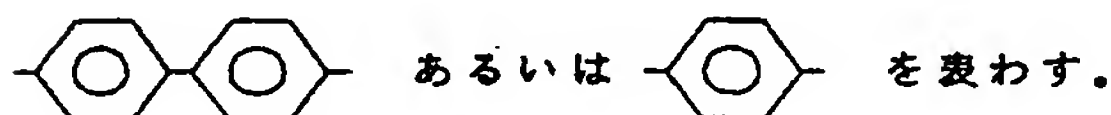
〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記課題を解決するために、次の一般式 (I) で表わされる光学活性化合物を提供する。

環に置換したフッ素、塩素あるいは CN 基を表わす。

Z は COO 、 OCO 、 CH_2O 、 OCH_2 又は単結合を表わす。

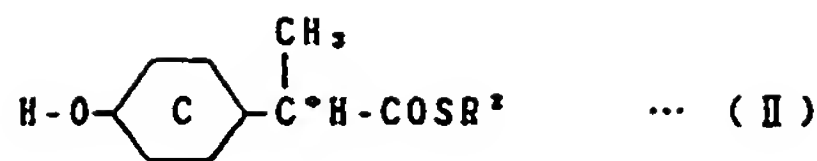
好ましくは $(A)-Z-(B)$ として



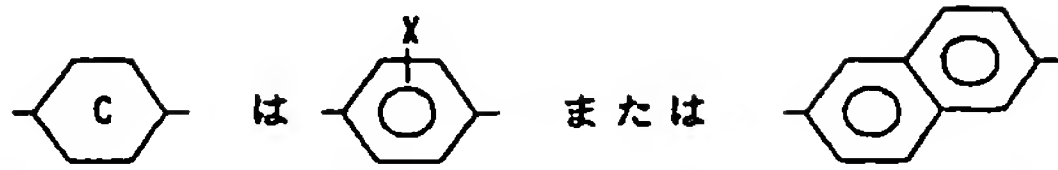
が好ましい。

C^* は (S) または (R) 配置の不斉炭素を表わす。

また、本発明は、この一般式 (I) の新規光学活性化合物の合成中間体である一般式 (II) であらわされる光学活性化合物を提供する。



式中、





を表わし、Xは水素原子又は1,4-フェニレン基の2位又は3位に置換したフッ素原子、塩素原子あるいはシアノ基を表わす。C*は(S)または(R)配置の不斉炭素原子を表わし、R²は炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表わす。

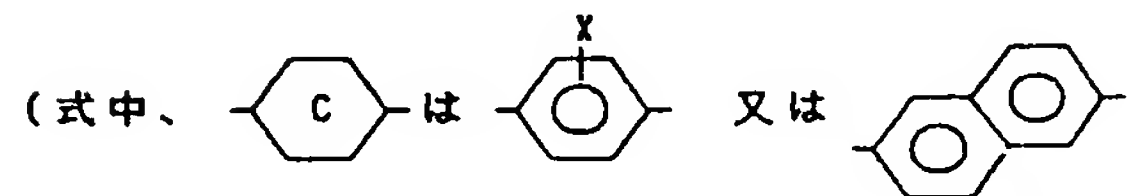
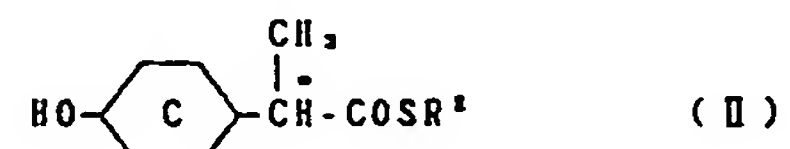
また、本発明は上記一般式(I)の新規化合物を用いた液晶組成物、これを用いた液晶表示素子及び上記一般式(II)の化合物の製造方法を提供するものである。

一般式(I)の化合物を製造するには次の一般式(VI)で示されるカルボン酸を酸塩化物(VII)



とし、(式中、R¹、, Z, m,

 は一般式(I)の化合物と同じものを表わす。)これをピリジン等塩基性物質存在下、次の一般式(II)で表わされる化合物



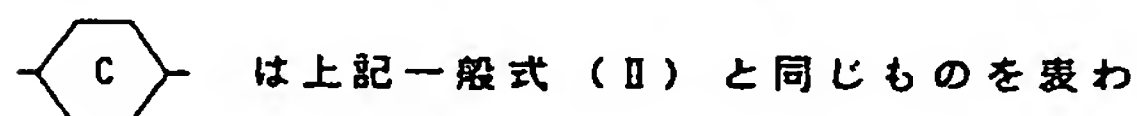
を表わし、Xは水素原子又は1,4-フェニレン基の2位又は3位に置換したフッ素、塩素又はシアノ基を表わし、C*, R²は一般式(I)と同じもの

を表わす。)と反応させるか、あるいは一般式(VI)と(II)の化合物とを直接ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)等の縮合剤を用いてエステル化させればよい。

ここで一般式(II)の化合物は、一般式(III)で表わされる光学活性なプロピオン酸誘導体



(式中、R³は低級アルキル基を表わし、



し、C*は上記一般式(I)と同じ意味を表わす)(この化合物は特願昭63-194449号に記載の方法で製造できる)

と一般式(IV)で表わされるチオールとを縮合剤存在下反応させるか、




(式中、R²は上記一般式(I)のものと同じ意

味を有する)

あるいは一般式(III)の化合物を塩化チオニル等によって酸クロリドとした後、一般式(IV)のチオールと反応させることにより、一般式(V)で表わされる光学活性なプロピオン酸チオエステル誘導体を得て、これを三臭化ホウ素等の脱アルキル化剤を用いて脱アルキル化することにより得ることができる。



(式中、R³は一般式(VI)、 は一般

式(II)、R²C*は一般式(I)のものと同じ意味を有する。)

上記のようにして本発明の一般式(I)の化合物は製造されるが、これに属する個々の具体的な化合物及び上記一般式(II)等に属する個々の具体的中間物は、融点、相転移温度、赤外線吸収ス

ベクトル、各磁気共鳴スペクトル、質量分析等の手段により確認することができる。

このようにして製造された本発明に係わる一般式(1)の化合物の代表的なものの相転移温度を次の表に示す。

なお、表中Crは結晶相、SaはスメクチックA相、Sxは帰属不明のキラルスメクチック相を表わし、()内はその相がモノトロピックであることを示している。*は急冷時にその相がモノトロピックに存在することが確認されるが、結晶化のため転移温度の測定ができないことを示している。

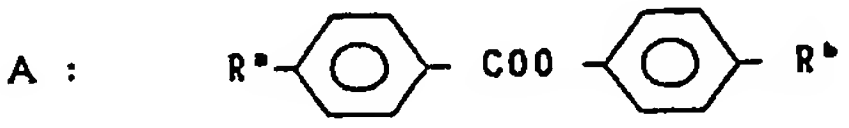
(この頁以下余白)

表1 一般式(1)の化合物の相転移温度

No.	実施例	R ¹	R ²	C*絶対配置	相転移温度	... (1)			
						R ¹	R ²	C	C
1	3	C ₆ H ₁₁ O	C ₆ H ₅	(S)	(Cr→Sx) 98℃ (1≠Sx)				
2	4	C ₆ H ₁₁ O	C ₆ H ₅	(S)	42.3℃ (Cr→I)				
3	5	C ₆ H ₁₁ O	C ₆ H ₅	(S)	124℃ (Cr→Sa) 113℃ (Sa→Sx) 138℃ (Sx→I)				
4	6	C ₆ H ₁₁ O	C ₆ H ₅	(S)	65.5℃ (Cr→I)				

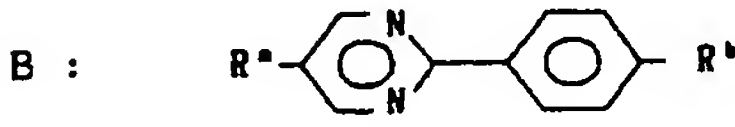
本発明の一般式(1)の化合物は単独では液晶相を示すものも存在するが、広い範囲でSc*相を示すものではないので、単独での使用にはあまり適していない。組成物として、特に強誘電性液晶表示素子として用いる場合には、粘性の小さいSc液晶組成物中にキラルドーバントの一部または全部として加えることによりSc*液晶組成物として用いるのが効果的である。

本発明の一般式(1)の化合物をドーピングするSc組成物として用いるべきSc化合物としては、例えば、下記一般式(A)で表わされるようなフェニルベンゾエート系化合物や一般式(B)で表わされるピリミジン系化合物をあげることができる。

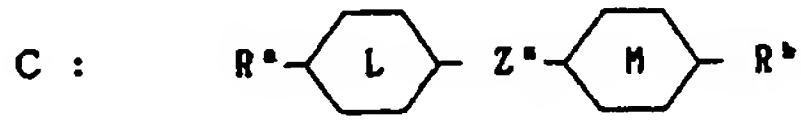


(式中、R¹及びR²は直鎖または分枝のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルカノイルオキシ基、またはアルコキシカルボ

ニルオキシ基を表わし、同一であっても異なってもよい。)



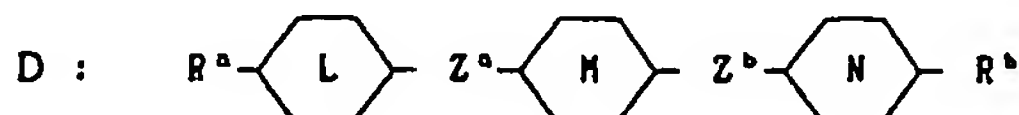
(式中、R¹、R²は前記一般式Aと同じ)
また、一般式(A)、(B)を含め、一般式(C)で表わされる化合物も同様の目的に使用することができる。



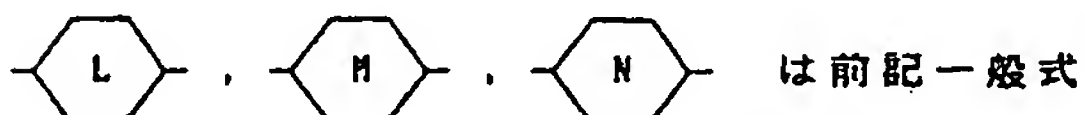
(式中、R¹、R²は一般式Aと同じであり、
、は、,
 (1,4-シクロヘキシレン基)、
, , ,



あるいはこれらのハロゲン置換体を表し、同一であっても異なってもよい。 Z^a は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ または単結合を表す。) また、S c 相の温度範囲を高温域に拡大する目的には、一般式 (D) で表わされる 3 環型化合物を用いることができる。



(式中、 R^a 、 R^b は一般式 A と同様であり、



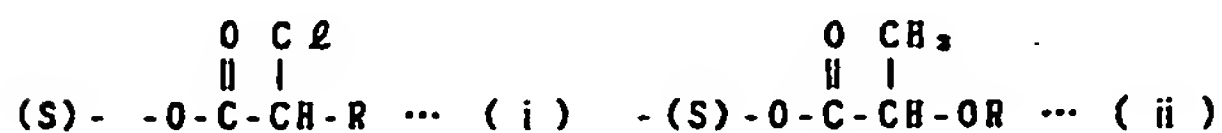
は前記一般式



一であっても異なってもよく、 Z^a 、 Z^b は前記一般式 (C) の Z^a と同様であって、同一で

性液体相 (I) \Rightarrow キラルネマチック相 (N^*) \Rightarrow スメクチック A 相 (S_A) \Rightarrow キラルスメクチック C 相 (S_{C^*}) という相系列を示し、かつ N^* 相、および S_{C^*} 相、特に N^* 相における螺旋ピッチを大きくしたものが、良好な配向性を示すことが知られている。螺旋ピッチを大きくするには、互いに振れの向きが逆のカイラル化合物を適量混合すればよいわけであるが、その際、自発分極が、打ち消し合わないよう注意する必要がある。

一般式 (I) の化合物は R^1 、 R^2 がともに、光学的に不活性な基である場合には、C α の絶対配置が (S) の場合その誘起する螺旋ピッチの向きは左であり、自発分極の極性は \oplus (よく知られた強誘電性液晶である (S)-2-メチルブチル p-デシルオキシベンジリデンアミノシンナメート (DOBAMBC) のそれを \ominus と定義する) である。従って、光学活性基として、



であっても異なってもよい。)

これらの化合物は混合して S c 液晶組成物として用いるのが効果的であるが組成物として S c 相を示せばよいのであって、個々の化合物については、必ずしも S c を示す必要はない。

こうして得られた S c 液晶組成物の本発明の一般式 (I) で示される化合物、及び必要とあれば、他の光学活性化合物をキラルドーパントとして加えることにより、容易に室温を含む広い温度範囲で S c 相を示すような液晶組成物を得ることができる。

本発明の一般式 (I) の光学活性基を有する化合物からなる液晶化合物、あるいはこれを他の上記 S c 化合物あるいは S c 液晶組成物にドーピングして得られた液晶組成物は 2 枚の透明ガラス電極間に 1~2 μ m 程度の薄膜として封入することにより、表示用セルとして使用できる。良好なコントラストを得るためには、均一に配向したモノドメインとする必要がある。このために多くの方法が試みられているが、液晶材料としては、等方

の如く、その誘起する螺旋ピッチの向きが右で自発分極の極性が \oplus のものを有する光学活性化合物と組み合わせて用いればよい。また、一般式 (I) において、 R^1 として、上記 (i) あるいは (ii) の基を選ぶことにより、自発分極を強めながら、ピッチを長く調整することも可能である。また螺旋ピッチの向きが同一の基を R^1 として選ぶことも可能であり、この場合得られた化合物が誘起する螺旋ピッチは短かく、このような化合物は、螺旋ピッチの調整用として、あるいは、通常のネマチック液晶に添加してリバースドメインの抑制や、STN 液晶用として用いることができる。

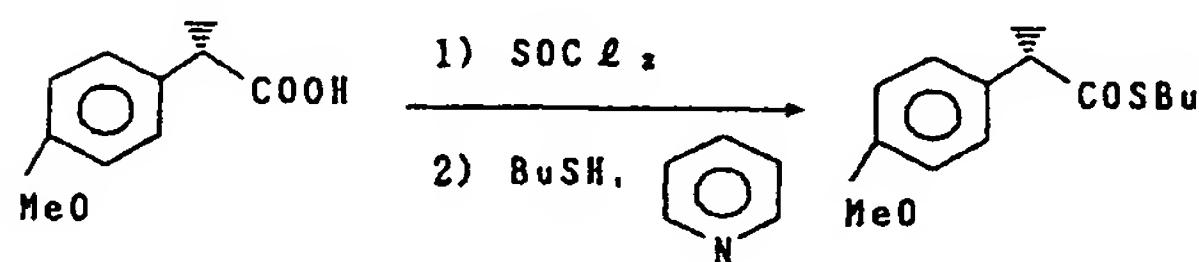
(実施例)

以下に実施例をあげて、本発明を具体的に説明するが、勿論、本発明の主旨、及び適用範囲はこれらの実施例により制限されるものではない。

なお、化合物の構造は核磁気共鳴スペクトル (NMR)、及び赤外吸収スペクトル (IR)、マススペクトル (MS) により確認した。相転移温度の測定は温度調節ステージを備えた偏光顕微

鏡、及び示差走査熱量計(DSC)を併用して行なった。IRにおける(KBr)は錠剤成形により(neat)は液膜による測定を表わす。NMRにおける(CDCl_3)や(CCl_4)は溶媒を、sは1重線、dは2重線、tは3重線、qは4重線、mは多重線を、broadは幅広い吸収を表し、Jはカップリング定数を表す。MSにおける M^+ は親ピークを表わし、()内の数値はそのピークの相対強度を表わす。また、温度は $^{\circ}\text{C}$ を表わす。組成物中における%はすべて重量%を表わす。

実施例1 (S)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンチオ酸S-ブチルの合成
1-a (S)-2-(4-メトキシフェニル)プロパンチオ酸S-ブチルの合成



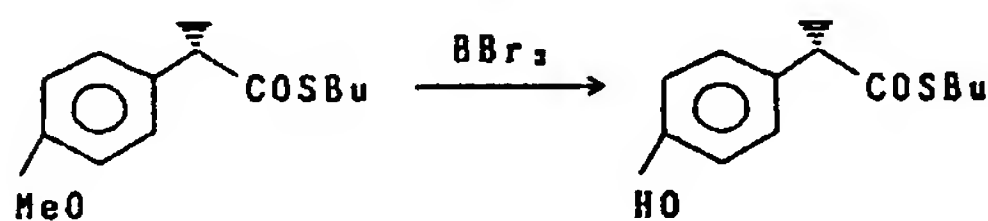
(S)-2-(4-メトキシフェニル)プロパン

元素分析: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ として

計算値: C, 66.63; H, 7.99; S, 12.71%

実測値: C, 66.53; H, 8.15; S, 12.66%

1-b (S)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンチオ酸S-ブチルの合成



(S)-2-(4-メトキシフェニル)プロパンチオ酸S-ブチル490mgのジクロロメタン2.5ml溶液に、 -50°C で三臭化ホウ素のジクロロメタン1M溶液2.2mlを加えた後、 0°C に昇温し30分攪拌した。 -78°C で飽和食塩水を加え、エーテル抽出、薄層クロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル=4/1)で精製して(S)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンチオ酸S-ブチル410mg(収率100%)を得た。

以下に同定データを示す。

酸(83%ee)540mgと塩化チオニル5mlを10分間加熱した後、塩化チオニルを減圧除去した。ブタン-1-チオール0.7ml、ジクロロメタン3ml、ピリジン0.8mlを室温に加え、1時間攪拌した。減圧下、ブタンチオール、ジクロロメタンを除去し、水処理、エーテル抽出後、薄層クロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル=5/1)で精製して(S)-2-(4-メトキシフェニル)プロパンチオ酸S-ブチル505mgを得た。

以下に同定データを示す。

油状物質 沸点 $110^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mmHg}$

$(\alpha)_D^{20} +82.1^{\circ}$ ($c=1.05$, CHCl_3)

IR (neat) 2950, 1680 (C=O), 1610, 1510, 1460, 1250, 1180, 1035, 950, 830, 760 cm^{-1}

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4) δ 0.9 (t, $J=6\text{Hz}$, 3H), 1.0~1.6 (m, 4H), 1.4 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H), 2.75 (t, $J=6\text{Hz}$, 3H), 3.7 (q, $J=7\text{Hz}$, 1H), 3.75 (s, 3H), 6.7 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H), 7.1 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H)

MS m/z : 252 (M^+ , 4.5), 135 (100)

油状物質 沸点 $130^{\circ}\text{C}/0.6\text{ mmHg}$

$(\alpha)_D^{20} +83.9^{\circ}$ ($c=0.99$, CHCl_3)

IR (neat) 3450 (OH), 2980, 2940, 1660 (C=O), 1615, 1610, 1440, 1370, 1220, 1000, 950, 830, 730, 540 cm^{-1}

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 0.9 (t, $J=6\text{Hz}$, 3H), 1.0~1.6 (m, 4H), 1.5 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H), 2.8 (t, $J=7\text{Hz}$, 2H), 3.8 (q, $J=6\text{Hz}$, 1H), 5.2 (s, 1H), 6.8 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H), 7.15 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H)

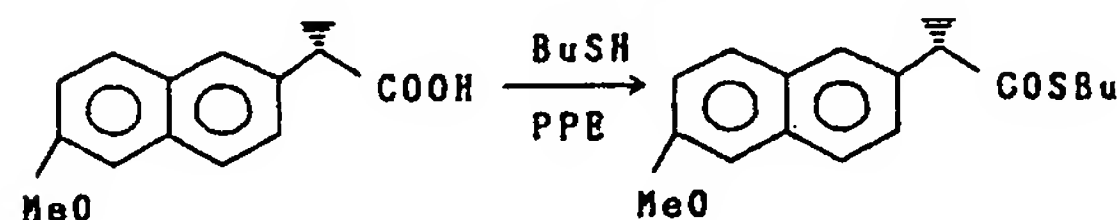
MS m/z : 238 (M^+ , 13.4), 121 (100)

高分解能MSによる質量分析: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ として M^+

計算値 238.1026; 実測値 238.1024

実施例2 (S)-2-(2-(6-ヒドロキシナフチル))プロパンチオ酸S-ブチルの合成

2-a (S)-2-(2-(6-メトキシナフチル))プロパンチオ酸S-ブチルの合成



市販 (Aldrich) の (S)-2-[2-(6-メトキシナフチル)]プロパン酸 1.3 g、ブタン-1-チオール 1 ml、ポリリン酸エチルエステル (PPE)-クロロホルム溶液 15 ml (Biochem. Biophys. Acta, 80, 1 (1964); Synthesis, 1982, 134; Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 2303 (1982).) を室温で 2 時間反応させた後、炭酸水素ナトリウム水溶液で処理し、エーテル抽出した。カラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200, 20 mm φ × 300 mm、ヘキサン/酢酸エチル = 5/1) により (S)-2-[2-(6-メトキシナフチル)]プロパンチオ酸 S-ブチルの合成

以下に同定データを示す。

融点 45℃

$[\alpha]_D^{20} + 121.2^\circ$ (c=1.23, CHCl₃)

IR (KBr) 1295, 1690 (C=O), 1605, 1440, 1270, 1230, 1175, 1030, 990, 950, 860, 825, 650, 480 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) δ 0.86 (t, J=6.4 Hz, 3H),

エチル = 4/1) により (S)-2-[2-(6-ヒドロキシナフチル)]プロパンチオ酸 S-ブチル 1.5 g (収率 98%) を得た。

以下に同定データを示す。

融点 102℃

IR (KBr) 3480 (OH), 2990, 2950, 1675 (C=O), 1630, 1610, 1460, 1395, 1200, 1000, 960, 860, 830, 760, 590, 480 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) δ 0.86 (t, J=6.3 Hz, 3H),

1.1 ~ 1.7 (m, 4H), 1.59 (d, J=7.2 Hz, 3H), 2.82 (t, J=6.8 Hz, 2H), 3.99 (q, J=7.2 Hz, 1H), 5.47 (s, 1H) 6.9 ~ 7.8 (m, 6H)

MS m/z : 288 (M⁺, 12.3), 171 (100)

元素分析: C₁₇H₂₀O₄S として

計算値: C, 70.80; H, 6.99; S, 11.12%

実測値: C, 70.82; H, 6.98; S, 11.08%

実施例 3

(S)-2-[4-{4-(4-オクチルオキシフェニル)ベンゾイルオキシ}フェニル]プロパンチオ酸 S-ブチル (表 1 No. 1 の化合物) の合成

1.1 ~ 1.7 (m, 4H), 1.60 (d, J=7.2 Hz, 3H), 2.83 (t, J=7.0 Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 4.00 (q, J=7.0 Hz, 1H) 7.0 ~ 7.8 (m, 6H)

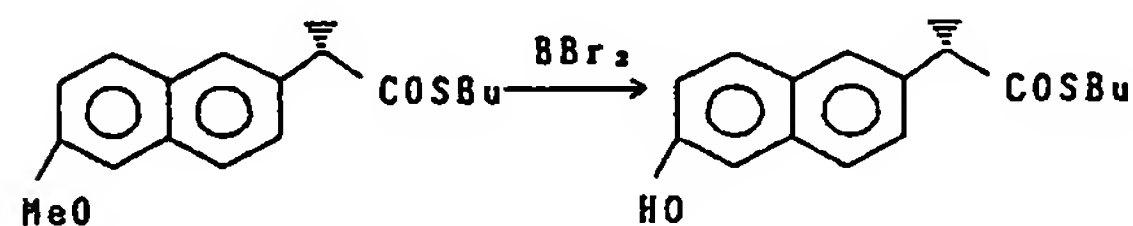
MS m/z : 302 (M⁺, 12.8), 185 (100)

元素分析: C₁₈H₂₂O₄S として

計算値: C, 71.49; H, 7.33; S, 10.60%

実測値: C, 71.75; H, 7.42; S, 10.63%

2-b (S)-2-[2-(6-ヒドロキシナフチル)]プロパンチオ酸 S-ブチルの合成



(S)-2-[2-(6-メトキシナフチル)]プロパンチオ酸 S-ブチル 1.6 g のジクロロメタン 10 ml 溶液に -50℃ で三臭化ホウ素のジクロロメタン 1 M 溶液 9 ml を加えた後、0℃ に昇温し 30 分攪拌した。-78℃ で飽和食塩水を加え、エーテル抽出、カラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200, 20 mm φ × 300 mm、ヘキサン/酢酸

4'-オクチルオキシビフェニル-4-カルボン酸クロリド 100 mg 及び、実施例 1 で得られた (S)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンチオ酸 S-ブチル 145 mg をジクロロメタン 6 ml に溶解し、ピリジン 2 ml を加えて還流下 6 時間反応させた。

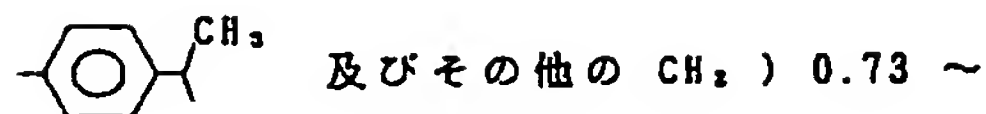
放冷後、エーテル及び稀塩酸を加え、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗滌後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して表記化合物の白色結晶 168 mg を得た。(収率 73%)、さらにエタノールから再結晶して精製し、その相転移温度を測定した。結果は表 1 に示した。

以下に同定データを示す。

NMR : 6.86 ~ 8.23 (m, 8H,) 3.70 ~ 4.17

(m, 3H,) 及び -CH₂O)

2.82 (t, 2H, CH₂S) 1.13 ~ 2.10 (m, 19H,



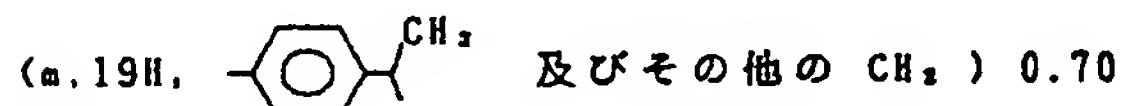
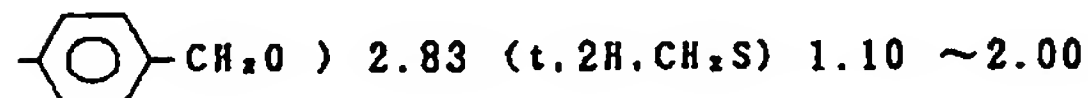
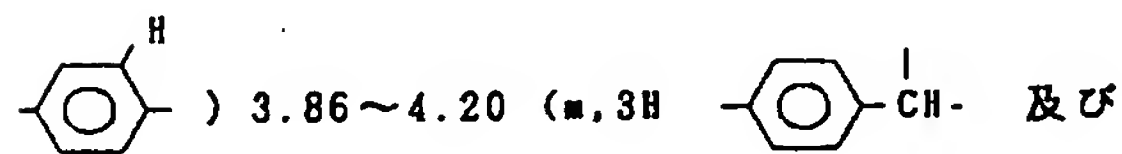
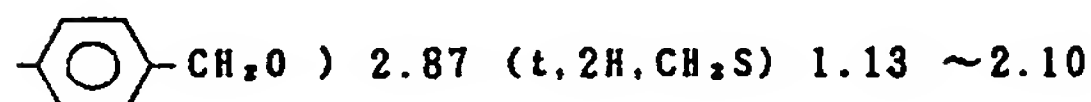
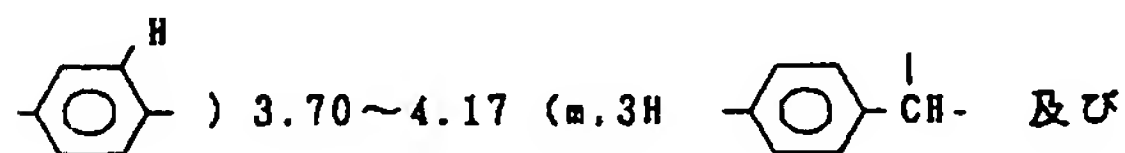
1.07 (m, 6H, その他の CH₂)

IR : 1780, 1710, 1600, 1580, 1515, 1310,
1260, 1220, 1160, 1035, 995, 845,
760 cm⁻¹

実施例 4 ~ 6 実施例 3 と同様にして、表 1 にお
ける Na 2 (実施例 4)、Na 3 (実施例 5)、Na
4 (実施例 6) の各化合物を合成した。それぞ
れの相転移温度は表 1 にまとめて示した。

以下に同定データを示す。

Na 2 の化合物 NMR : 6.90 ~ 8.33 (m, 12H,

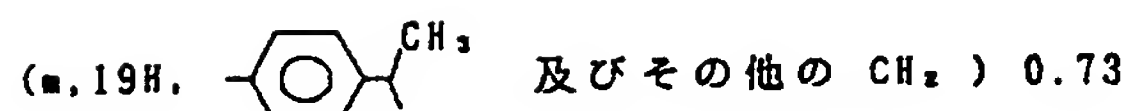
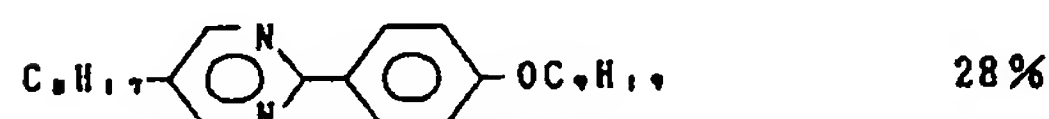
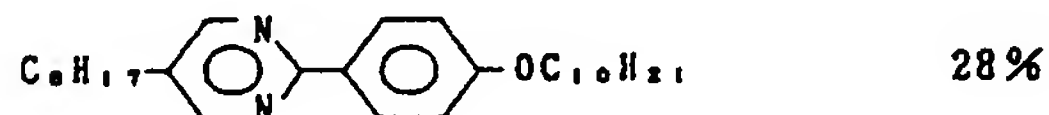


~ 1.07 (m, 6H, その他の CH₂)

IR : 1725, 1680, 1600, 1290, 1280, 1200,
1150, 1080, 955, 900, 830, 765 cm⁻¹

実施例 7 (Sc* 組成物の調製と表示用素子の
作成)

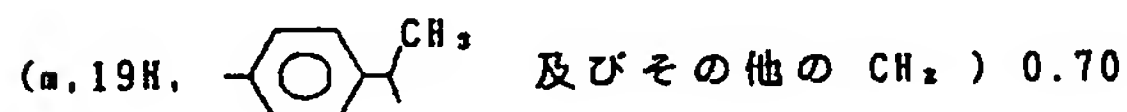
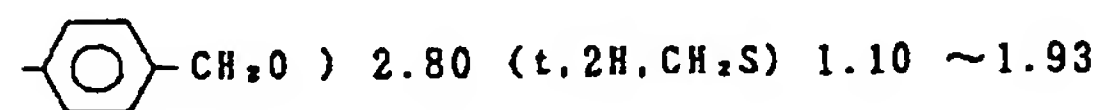
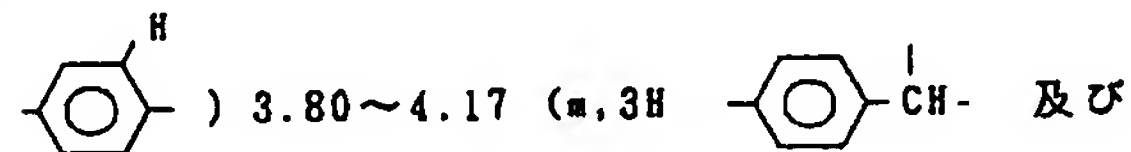
次の組成からなる Sc 相を示す母体液晶を調製
した。



~ 1.07 (m, 6H, その他の CH₂)

IR : 1730, 1680, 1600, 1290, 1270, 1210,
1170, 1080, 950, 830, 770 cm⁻¹

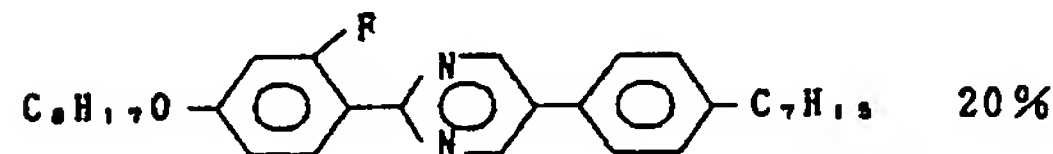
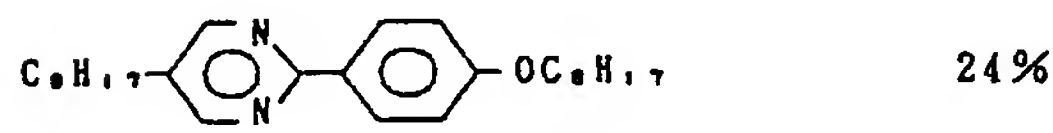
Na 3 の化合物 NMR : 6.83 ~ 8.27 (m, 10H,



~ 1.03 (m, 6H, その他の CH₂)

IR : 1720, 1690, 1600, 1310, 1260, 1250,
1210, 1170, 1140, 1070, 1010, 895, 845,
760 cm⁻¹

Na 4 の化合物 NMR : 6.86 ~ 8.40 (m, 14H,



この組成物は 68.5℃以下で Sc 相、73.5℃
以下で S_A 相、83.5℃以下で N 相を示し、それ
以上の温度で I 相となった。またその融点は 13
℃であった。

この母体液晶に表 1 Na 1 の化合物を 10% 添加
して、Sc* 組成物を調製した。この組成物は 60
℃以下で Sc* 相、78.5℃以下で S_A 相、83.5
℃以下で N* 相を示した。この組成物を配向処理
(ポリイミドコーティングラビング) を施した
間隔約 2 μm の 2 枚のガラス透明電極間に充填し
て、I 相から室温まで徐冷し、Sc* 相を配向さ
せ表示用セルを作成した。

配向性は非常に良好であった。

このセルに 25℃で電界強度 10 V/μm、
50 Hz の矩形波を印加してその電気光学応答速度

を測定したところ、500 μ 秒という高速応答性を示した。

また、コントラストも非常に良好であった。

〔発明の効果〕

本発明の式(1)の化合物は、キラルドーパントの全部またはその一部として、母体となるSc液晶化合物または組成物に添加混合することによりSc^{*}液晶組成物とした場合において、少量の添加で大きい自発分極を誘起することが可能であり、このような組成物ではその粘性を低く抑えることができ、反応時間において、従来のネマチック液晶の1/100以下、致100 μ 秒が可能であり、液晶デバイスの材料として極めて有用である。

また、本発明の化合物は、本発明の提供する製造法により工業的にも容易に製造できる。また、それ自体無色であり、光、水、熱等に対する化学的安定性にも優れるものであり、非常に実用的である。

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号
C 07 D 237/14		6529-4C
237/24		6529-4C
237/28		6529-4C
239/28		6529-4C
239/34		6529-4C
241/18		6529-4C
241/24		6529-4C
C 09 K 19/20		6761-4H
19/32		6761-4H
19/34		6761-4H
19/46		6761-4H
G 02 F 1/13	500	8806-2H

⑦発明者	栗山 毅	千葉県佐倉市六崎1549-1-301
⑦発明者	中村 佳代子	千葉県鎌ヶ谷市鎌ヶ谷1-7-18-507
⑦発明者	東海林 忠生	千葉県佐倉市王子台6-36-13
⑦発明者	藤沢 宣	埼玉県川口市並木4-14-22
⑦発明者	大沢 政志	千葉県佐倉市城内町76-2
⑦発明者	桧山 為次郎	神奈川県相模原市上鶴間4-29-3-101
⑦発明者	楠本 哲生	神奈川県相模原市西大沼4-4-1

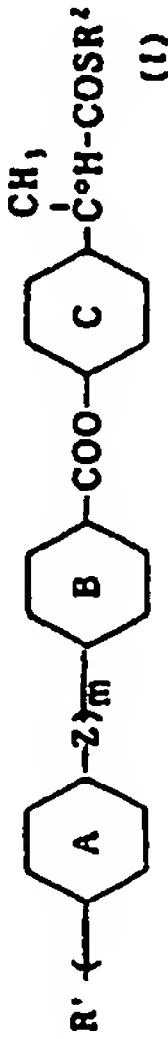
11/1/11

This Page Blank (uspto)

91-099169/14 E19 L03 DNIN 11.07.09
 DAINIPPON INK CHEM KK (DNII SAGA)
 11.07.89-JP.177213 (25.02.91) C07c-327/22 C07d-213/64
 C07d-237/14 C07d-239/28 C07d-241/18 C09k-19/20 G02f-01/13
 Optically active propionic acid thioether deriva. - useful as chiral
 dependts in liq. crystal compans.
 C91-042664

Full Patentees: Sagami Chem. Res. Centre, Kawamura Inst.
 Chem. Res., Dainippon Ink Chem KK.

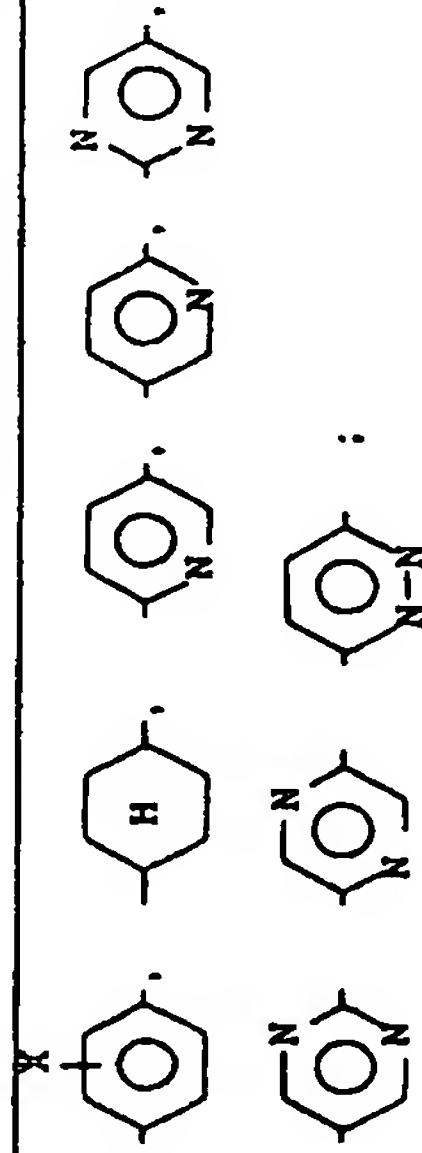
Optically active propionic acid thio ester derivatives of
 formula (I) are new:



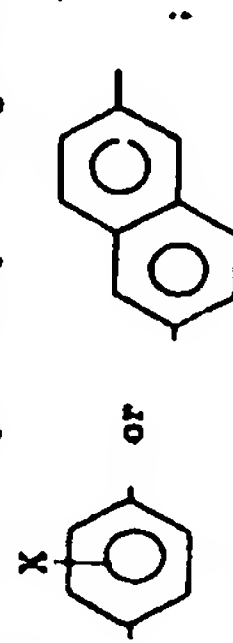
R' = unsubstituted or halogen- or cyano-substituted 1-18C
 alkyl, alkoxy, alkoxycarbonyl, alkanoyloxy, alkoxyalkyl
 or alkoxyalkoxy gp.;

R² = 1-18C straight-chain or branched alkyl gp.; and
 m = 0 or 1;
 rings A and B =

E(7-H, 10-A15E, 10-G1) L(3-D1D3)



X = H or F, Cl or substituent of cyano gp. ;
 Z = COO, OCO, CH₂O, OCH₂ or single bond;
 ring C =



C^o = (R)- or (S)-configured asymmetric carbon atom.

USE/ADVANTAGE

Addition of a small amount of (I), as all or a part of
 #01044367-A*

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

chiral dopant, to an Sc liquid crystal compound or composition as the matrix, can induce a relatively large spontaneous polarisation in the resulting Sc liquid crystal composition.

In thus-prepared composition, the viscosity can be controlled at a low level, and the reaction time can be reduced to 1/100 of that of conventional nematic liquid crystals, i.e. several micro seconds. The composition is useful as a material of liquid crystal devices.

Compounds (I) can be produced easily on an industrial scale, and they are colourless and have excellent chemical stability, i.e. stable to light, water and heat.

EXAMPLE

540 mg of (S)-2-(4-methoxyphenyl)propanoic acid (83%) and 5 ml of thionyl chloride were heated for 10 minutes; thionyl chloride was removed under reduced pressure. To the residue were added 0.7 ml of butane-1-thiol, 3 ml of dichloromethane and 0.8 ml of pyridine at room temp. and the mixture was stirred for one hour.

Butane thiol and dichloromethane were removed under reduced pressure, and the residue was treated with water, extracted with ether, followed by purification using thin-layer chromatography to give 505 mg of (S)-2-(4-methoxyphenyl)propane thio-acid S-butyl (II).

490 mg of (II) was dissolved in 2.5 ml of dichloromethane, to which was added 2.2 ml of 1M dichloromethane solution of boron tribromide at -50°C. The temp. of the mixture was raised to 0°C, followed by stirring for 30 minutes. To the resultant was added a saturated aqueous saline solution at -78°C, extracted with ether, followed by purification by means of thin-layer chromatography to give 410 mg (yield 100%) of (S)-2-(4-hydroxyphenyl)propane thio-acid S-butyl (11ppW75RBHDwgNo070).

J03044367-A

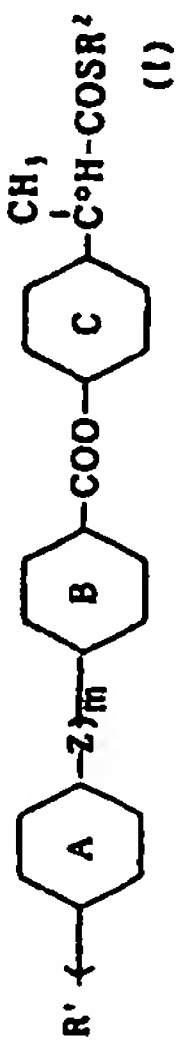
Page Blank (uspto)

Page Blank (uspto)

91-099168/14 E19 L03 DNIIN 11.07.09
 DAINIPPON INK CHEM KK (DNIIN SAGA)
 11.07.89-JP-177213 (25.02.91) C07c-327/22 C07d-213/64
 C07d-237/14 C07d-239/28 C07d-241/18 C09k-19/20 G02k-01/13
 Optically active propionic acid thioether deriva. useful as chiral
 dopants in liq. crystal compans.
 C91-042664

Full Patentees: Sagami Chem. Res. Centre, Kawamura Inst.
 Chem. Res., Dainippon Ink Chem KK.

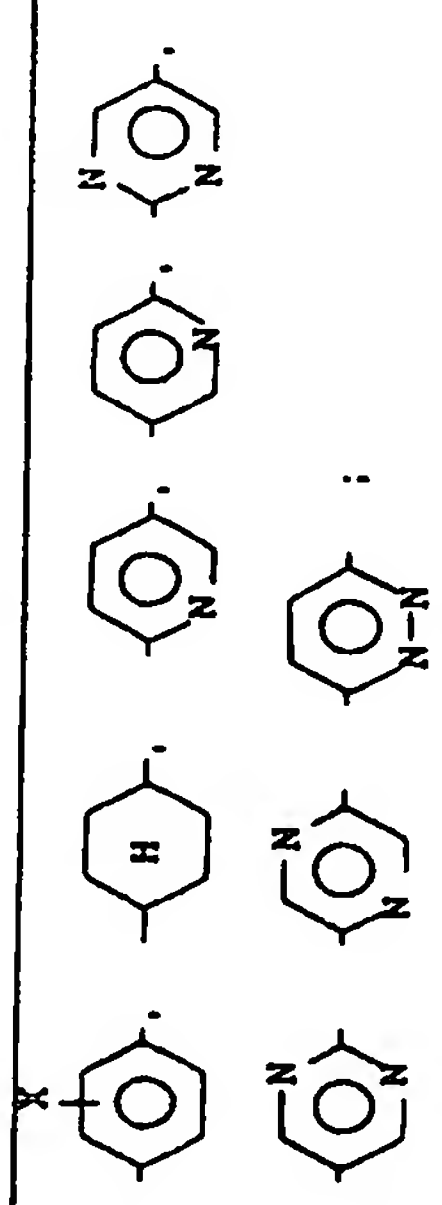
Optically active propionic acid thio ester derivatives of
 formula (I) are new:



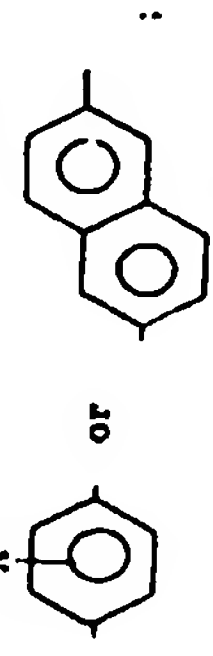
R' = unsubstituted or halogen- or cyano-substituted 1-18C
 alkyl, alkoxy, alkoxycarbonyl, alkanoyloxy, alkoxyalkyl
 or alkoxyalkoxy gp.;

R² = 1-18C straight-chain or branched alkyl gp.; and
 m = 0 or 1;
 rings A and B =

E(7-H, 10-A15E, 10-G1) L(3-D1D3)



X = H or F, Cl or substituent of cyano gp.;
 Z = COO, OCO, CH₂O, OCH₂, or single bond;
 ring C =



C* = (R)- or (S)-configured asymmetric carbon atom.

USE/ADVANTAGE

Addition of a small amount of (I), as all or a part of

#0304367-A+

chiral dopant, to an Sc liquid crystal compound or composition as the matrix, can induce a relatively large spontaneous polarisation in the resulting Sc liquid crystal composition.

In thus-prepared composition, the viscosity can be controlled at a low level, and the reaction time can be reduced to 1/100 of that of conventional nematic liquid crystals, i.e. several micro seconds. The composition is useful as a material of liquid crystal devices.

Compounds (I) can be produced easily on an industrial scale, and they are colourless and have excellent chemical stability, i.e. stable to light, water and heat.

EXAMPLE

540 mg of (S)-2-(4-methoxyphenyl)propanoic acid (839) and 5 ml of thionyl chloride were heated for 10 minutes; thionyl chloride was removed under reduced pressure. To the residue were added 0.7 ml of butane-1-thiol, 3 ml of dichloromethane and 0.8 ml of pyridine at room temp. and the mixture was stirred for one hour.

Butane thiol and dichloromethane were removed under reduced pressure, and the residue was treated with water, extracted with ether, followed by purification using thin-layer chromatography to give 505 mg of (S)-2-(4-methoxyphenyl)propane thio-acid S-butyl (II).

490 mg of (II) was dissolved in 2.5 ml of dichloromethane, to which was added 2.2 ml of 1M dichloromethane solution of boron tribromide at -50°C. The temp. of the mixture was raised to 0°C, followed by stirring for 30 minutes. To the resultant was added a saturated aqueous saline solution at -78°C, extracted with ether, followed by purification by means of thin-layer chromatography to give 410 mg (yield 100%) of (S)-2-(4-hydroxyphenyl)propane thio-acid S-butyl. (11ppW75RBHDwgNo0/0).

J03044367-A

!

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)